

PACS: 71.20.Be, 75.10.Hk

В.И. Вальков, А.В. Головчан, А.В. Росляк

## ИЗМЕНЕНИЕ ОБМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ В Cr<sub>2</sub>As ПОД ДАВЛЕНИЕМ

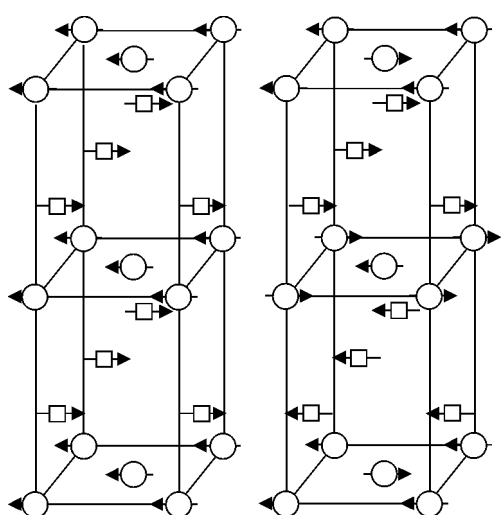
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: golovchan1@yandex.ru

*Исследована электронная структура антиферромагнитного (AF) Cr<sub>2</sub>As. Обнаружена анизотропия обменного взаимодействия между подрешетками хрома ( $J^{\uparrow\uparrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ ,  $J^{\uparrow\downarrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ ). Проанализировано поведение обменных интегралов при сжатии решетки.*

**Ключевые слова:** электронная структура, межатомные обменные интегралы, антиферромагнетики

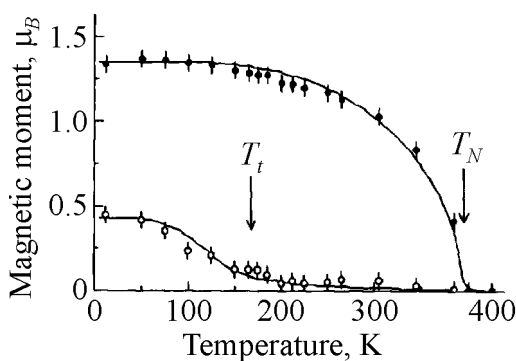
### Введение

Интерметаллические соединения 3d-металлов с As или Sb, обладающие тетрагональной кристаллической структурой типа Cu<sub>2</sub>Sb (пространственная группа симметрии  $D_{4h}^7 - P4/nmm$ ), привлекают внимание исследователей



**Рис. 1.** Магнитная структура Cr<sub>2</sub>As: *a* – FIM и *b* – AF: ○ – Cr<sub>I</sub>, □ – Cr<sub>II</sub> (атомы As не показаны)

разнообразием магнитных структур. Например, Mn<sub>2</sub>Sb является ферромагнетиком [1], а Mn<sub>2</sub>As [2], Fe<sub>2</sub>As [3] и Cr<sub>2</sub>As [4] – антиферромагнетики, различающиеся типом магнитной структуры. В этом ряду антиферромагнетик Cr<sub>2</sub>As выделяется двумя аспектами: малыми магнитными моментами атомов ( $M(Cr_I) = 0.4\mu_B$ ,  $M(Cr_{II}) = 1.34\mu_B$  [4]) и своей магнитной структурой (рис. 1, *b*). Особенность последней состоит в том, что эффективное молекулярное поле между подсистемами Cr<sub>I</sub> и Cr<sub>II</sub> взаимокompенсруется в приближении изотропного обмена. Это должно приводить к некоррелированному упорядочению обеих подсистем,



**Рис. 2.** Зависимость магнитных моментов атомов Cr в  $\text{Cr}_{2.2}\text{As}$  от температуры [6]:  $\circ$  –  $\text{Cr}_I$ ,  $\bullet$  –  $\text{Cr}_{II}$

обменного взаимодействия  $\text{Cr}_I$ – $\text{Cr}_{II}$  не является определяющей и «эффективно работает» только в области  $T_t < T < T_N$ , обеспечивая индуцирование малого магнитного момента  $\text{Cr}_I$  (рис. 2). Исходя из вышеизложенного, представляют интерес *ab initio* расчет и последующий анализ электронной структуры и межатомных обменных интегралов в  $\text{Cr}_2\text{As}$ .

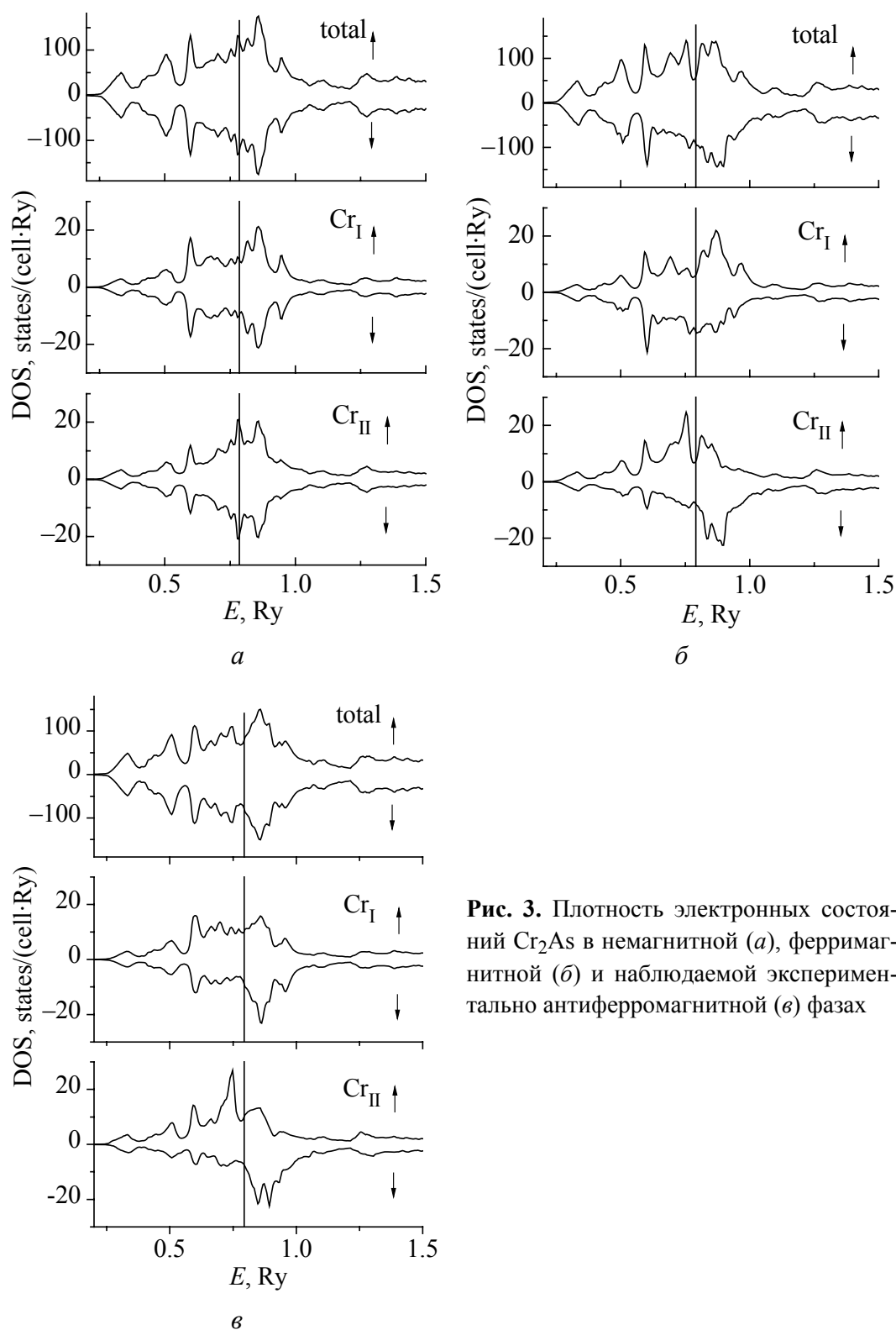
т.е. к существованию двух температур перехода. Первоначально экспериментальные исследования обнаруживали только одну критическую температуру  $T_N = 393$  К [4], из чего делался вывод о значительной величине анизотропного обменного взаимодействия  $\text{Cr}_I$ – $\text{Cr}_{II}$  [5]. Однако позднее в работе [6] была обнаружена вторая критическая температура  $T_t = 175$  К (рис. 2), соответствующая упорядочению подсистемы  $\text{Cr}_I$ . Таким образом, анизотропная часть

### Кристаллическая и электронная структуры $\text{Cr}_2\text{As}$

Расчеты электронной структуры и обменных интегралов в  $\text{Cr}_2\text{As}$  выполнены полностью релятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера (KKR) (пакет программ SPRKKR [7]). Для кристаллического потенциала использовали приближение атомных сфер. Обменно-корреляционную энергию вычисляли в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [8]. Базовые параметры кристаллической и магнитной структур взяты из эксперимента [4,6]:  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  – тетрагональная кристаллическая структура типа C38, группа симметрии  $D_{4h}^7$ – $P4/nmm$ ,  $a = 3.60$  Å,  $c = 6.34$  Å. Атомы  $\text{Cr}_I$  занимают позиции типа  $2a(0, 0, 0)$ ,  $\text{Cr}_{II}$  и As – позиции типа  $2c(0, 0.5, z)$  с параметрами  $z_{\text{Cr}} = 0.325$ ,  $z_{\text{As}} = 0.725$  соответственно.

Расчет показал неустойчивость ферромагнитной фазы. Поэтому в качестве исходной точки рассматривали ферримагнитную (FIM) структуру типа  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  (см. рис. 1,а). Электронная структура  $\text{Cr}_2\text{As}$  приведена на рис. 3. Зона проводимости расположена выше 0.25 Ry и образована преимущественно 3d-состояниями Cr и 4p-состояниями As, что указывает на сильную p-d-гибридизацию в данном соединении. В целом электронная структура характерна для пниктидов переходных металлов и согласуется с результатами других авторов [10]. Величины магнитных моментов хрома в ферримагнитной ( $M(\text{Cr}_I) = -0.72\mu_B$ ,  $M(\text{Cr}_{II}) = 1.45\mu_B$ ) и антиферромагнитной ( $M(\text{Cr}_I) = 0.87\mu_B$ ,  $M(\text{Cr}_{II}) = 1.65\mu_B$ ) фазах согласуются с экспериментальными данными [4] ( $M(\text{Cr}_I) = 0.4\mu_B$ ,  $M(\text{Cr}_{II}) = 1.34\mu_B$ ) и результатами расчетов методами LAPW [10] ( $M(\text{Cr}_I) = 0.33\mu_B$ ,  $M(\text{Cr}_{II}) = 1.37\mu_B$ ) и KKR [11] ( $M(\text{Cr}_I) = 0.43\mu_B$ ,

$M(\text{Cr}_{\text{II}}) = 1.75\mu_B$ ). Завышенное значение магнитного момента  $\text{Cr}_{\text{I}}$  связано с используемым приближением для кристаллического потенциала [12].



**Рис. 3.** Плотность электронных состояний  $\text{Cr}_2\text{As}$  в немагнитной (а), ферримагнитной (б) и наблюдаемой экспериментально антиферромагнитной (в) фазах

Межатомные обменные интегралы

Межатомные обменные интегралы рассчитывали по методике [9], основанной на расчете второй производной функционала полной энергии по отклонениям избранной пары спинов от положения равновесия. Их зависимость от межатомного расстояния приведена на рис. 4 для основных FIM- и AF-состояний. Обменное взаимодействие, обеспечивающее связь подрешеток  $Cr_I$  и  $Cr_{II}$ , составляет  $-4.45 \cdot 10^{-3}$  eV в первой координационной сфере и быстро убывает в последующих (рис. 4,а). Отрицательное обменное взаимодействие между ближайшими атомами  $Cr_I$  ( $-3.5 \cdot 10^{-3}$  eV) обеспечивает их «необычную» ориентацию в AF-структуре (в немагнитном кристалле атомы  $Cr_I$  симметрично-тождественны).

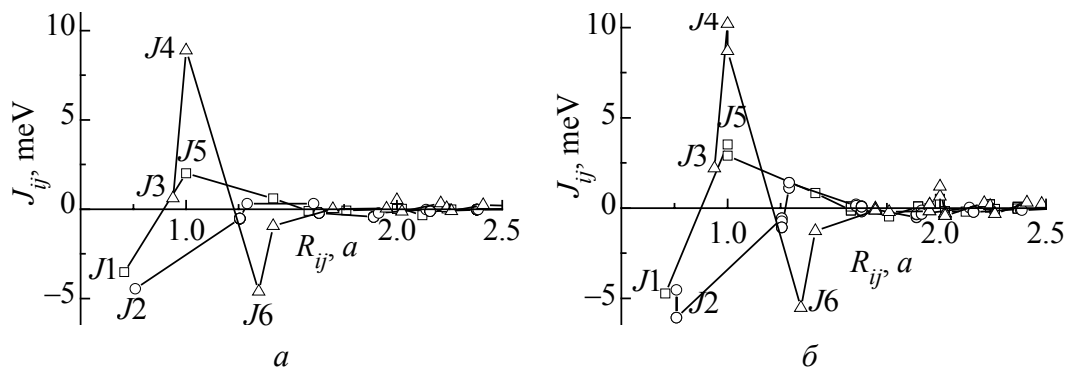


Рис. 4. Зависимость межатомного обменного взаимодействия в  $Cr_2As$  от расстояния (в единицах постоянной решетки  $a$ ) в ферримагнитной (а) и антиферромагнитной (б) структурах:  $\square$  –  $Cr_I$ – $Cr_I$ ,  $\circ$  –  $Cr_I$ – $Cr_{II}$ ,  $\Delta$  –  $Cr_{II}$ – $Cr_{II}$

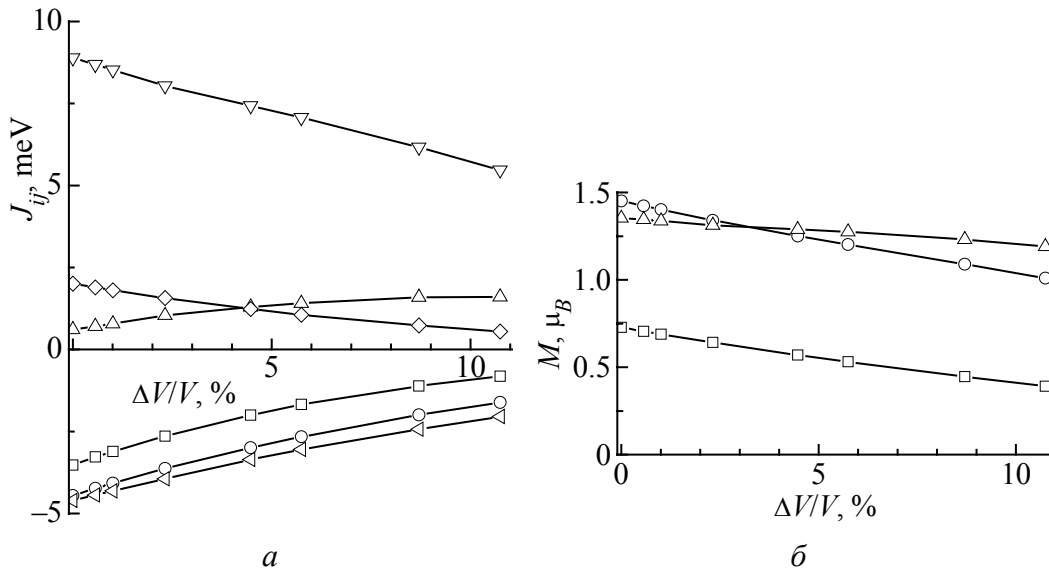
Основной интерес в  $Cr_2As$  представляет взаимосвязь двух подрешеток хрома, которая может быть обеспечена только за счет анизотропного обменного взаимодействия [5,6]. Для оценки его величины нами были рассчитаны межатомные обменные интегралы для основного AF-состояния (рис. 4,б). В этом случае для произвольного  $Cr_I$  у одной половины ближайших атомов  $Cr_{II}$  магнитные моменты параллельны магнитному моменту выбранного атома, а у второй – антипараллельны. Наблюдаемое различие обменных интегралов  $J^{\uparrow\uparrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$  eV и  $J^{\uparrow\downarrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$  eV подтверждает существование анизотропии обменного взаимодействия  $Cr_I$ – $Cr_{II}$ . Однако ее величины недостаточно для обеспечения одновременного перехода подрешеток в магнитоупорядоченное состояние (см. рис. 2). Оценку температуры магнитного упорядочения подрешеток хрома проведем по формуле [9]:

$$T_i = \frac{2}{3} J_{0i},$$

справедливой для модели Гейзенберга с классическими спинами. Здесь  $J_{0i} = \sum_{j \neq i} J_{ij}$  – эффективное обменное взаимодействие выбранного атома со

всем кристаллом. Эффективные температуры упорядочения составляют  $T(\text{Cr}_I) = 180$  К и  $T(\text{Cr}_{II}) = 382$  К против наблюдаемых экспериментально  $T(\text{Cr}_I) = 175$  К и  $T(\text{Cr}_{II}) = 393$  К.

Далее мы исследовали зависимость межатомных обменных интегралов и локальных магнитных моментов от всестороннего сжатия (рис. 5). Как видно, уменьшение параметров кристаллической решетки приводит к монотонному уменьшению величин локальных и полного магнитных моментов и обменных интегралов, которое должно сопровождаться понижением температуры Нееля. Однако нетривиальное поведение  $J_3$  указывает на возможность появления под давлением сложной магнитной структуры.



**Рис. 5.** Зависимость межатомных обменных интегралов (а) и локальных магнитных моментов (б) от сжатия: а:  $\square$  –  $J_1$ ,  $\circ$  –  $J_2$ ,  $\triangle$  –  $J_3$ ,  $\nabla$  –  $J_4$ ,  $\diamond$  –  $J_5$ ,  $\triangleleft$  –  $J_6$ ; б:  $\square$  –  $M(\text{Cr}_I)$ ,  $\circ$  –  $M(\text{Cr}_{II})$ ,  $\triangle$  –  $M_{\text{total}}$

В работе [13] выполнен теоретический анализ методом Берто [14] возможных магнитных структур и условий их реализации в магнетиках с тетрагональной решеткой типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ . Однако применимость выводов [13] к описанию АF-структуры  $\text{Cr}_2\text{As}^*$  представляется сомнительной вследствие использованного для их получения приближения изотропного обмена.

Предварительный анализ магнитных структур по методу Берто [13] показал, что для реализации экспериментально наблюдаемой АF-структуры в  $\text{Cr}_2\text{As}$  существование анизотропии обменного взаимодействия ( $J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) \neq J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II})$ ) является необходимым условием.

\* В качестве определяющего параметра для существования АF-структуры автор [13] указывает на большую величину косвенного обмена  $\text{Cr}_{II}-\text{As}-\text{Cr}_{II}$  (в наших обозначениях –  $J_6$ ).

Робота виконана при фінансовій підтримці ДФФД України, проект № 41.1/038. Розрахунки виконані при підтримці академічної ґрид-програми НАН України, проект № 232.

1. *F.J. Darnell, W.H. Cloud, H.A. Jarrett*, Phys. Rev. **130**, 647 (1963).
2. *A.E. Austin, E. Adelson*, J. Appl. Phys. **33**, 1356 (1962).
3. *H. Katsuraki, N. Achiwa*, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2238(1966).
4. *Y. Yamaguchi, H. Watanabe, H. Yamaguchi, S. Tomiyoshi*, J. Phys. Soc. Japan **32**, 958 (1972).
5. *В.И. Вальков, Е.П. Стефановский*, ФТТ **34**, 49 (1992).
6. *K. Ishimoto, M. Okonogi, K. Ohoyama et al.*, Physica **B213–214**, 336 (1995).
7. *H. Ebert et al.*, The Munich SPR-KKR package, version 3.6, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/eibert/SPRKKR>.
8. *S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair*, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
9. *A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov*, JMMM **67**, 65 (1987).
10. *M. Shirai, T. Kawamoto, K. Motizuki*, Int. J. Mod. Phys. **B7**, 770 (1993).
11. *J. Tobola, S. Kapryzk, D. Fruchart, M. Bacmann, P. Wolfers, R. Fruchart*, J. Alloys. Comp. **262–263**, 65 (1997).
12. *T. Yildirim*, Physica **C469**, 425 (2009).
13. *D. Fruchart*, Solid State Sci. **7**, 767 (2005).
14. *A. Kaller, H. Boller, E.F. Beratut*, J. Phys. Chem. Solids **35**, 1139 (1974).

*V.I. Valkov, O.V. Golovchan, G.V. Roslyak*

### ЗМІНЕННЯ ОБМІННИХ ПАРАМЕТРІВ В Cr<sub>2</sub>As ПІД ТИСКОМ

Досліджено електронну структуру антиферомагнітного (AF) Cr<sub>2</sub>As. Виявлено анізотропію обмінної взаємодії між підґратками хрому ( $J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$  eV,  $J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$  eV). Проаналізовано поведінку обмінних інтегралів під час стиснення кристалічної ґратки.

**Ключові слова:** електронна структура, міжатомні обмінні інтеграли, антиферомагнетика

*V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.V. Roslyak*

### PRESSURE DEPENDENCE OF INTERATOMIC EXCHANGE INTEGRALS IN Cr<sub>2</sub>As

The electronic structure of antiferromagnetic (AF) Cr<sub>2</sub>As is calculated. An anisotropy of exchange interaction between chrome sublattices is determined ( $J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$  eV,

$J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$  eV). The behavior of exchange integrals at lattice compression is analysed.

**Keywords:** electronic structure, interatomic exchange integrals, antiferromagnetics

**Fig. 1.** Magnetic structure of  $\text{Cr}_2\text{As}$ :  $a$  – FIM and  $b$  – AF:  $\circ$  –  $\text{Cr}_I$ ,  $\square$  –  $\text{Cr}_{II}$

**Fig. 2.** Temperature dependence of magnetic moments of Cr atoms in  $\text{Cr}_{2.2}\text{As}$  [6]:  $\circ$  –  $\text{Cr}_I$ ,  $\bullet$  –  $\text{Cr}_{II}$

**Fig. 3.** Density of electronic states of  $\text{Cr}_2\text{As}$  for nonmagnetic ( $a$ ), ferromagnetic ( $b$ ) and experimentally observed antiferromagnetic ( $c$ ) phases

**Fig. 4.** Dependence of interatomic exchange interactions in  $\text{Cr}_2\text{As}$  from the interatomic distance (in lattice units  $a$ ) in ferromagnetic ( $a$ ) and antiferromagnetic ( $b$ ) structures:  $\square$  –  $\text{Cr}_I$ – $\text{Cr}_I$ ,  $\circ$  –  $\text{Cr}_I$ – $\text{Cr}_{II}$ ,  $\Delta$  –  $\text{Cr}_{II}$ – $\text{Cr}_{II}$

**Fig. 5.** Volume dependence of interatomic exchange integrals ( $a$ ) and local magnetic moments ( $b$ ) in  $\text{Cr}_2\text{As}$ :  $a$ :  $\square$  –  $J_1$ ,  $\circ$  –  $J_2$ ,  $\Delta$  –  $J_3$ ,  $\nabla$  –  $J_4$ ,  $\diamond$  –  $J_5$ ,  $\triangleleft$  –  $J_6$ ;  $b$ :  $\square$  –  $M(\text{Cr}_I)$ ,  $\circ$  –  $M(\text{Cr}_{II})$ ,  $\Delta$  –  $M_{\text{total}}$